

PRODUCTION OF TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER

Patent Number: JP6157675
Publication date: 1994-06-07
Inventor(s): FUNAKI ATSUSHI; others: 02
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6157675
Application Number: JP19920337920 19921125
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F214/26; C08F2/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject copolymer good in heat, solvent and chemical resistances, etc., by using a polymerization medium reduced in environmental disruption.

CONSTITUTION: A process for producing a copolymer of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene or a copolymer of tetrafluoroethylene with perfluoroalkyl vinyl ether by using perfluorohexane as a polymerization medium is provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157675

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	M K Q	9166-4 J		
	Z A B	9166-4 J		
2/06	M B A	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-337920	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)11月25日	(72)発明者	船木 篤 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	加藤 一雄 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	高倉 輝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 テトラフルオロエチレン系共重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体又はテトラフルオロエチレンとパーフルオリアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造するにあたり、重合媒体としてパーフルオロヘキサンを用いる。

【効果】環境破壊をもたらすことの少ない重合媒体を用い、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などの良好なテトラフルオロエチレン系共重合体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合媒体中における重合によってテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体又はテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造するにあたり、前記重合媒体としてパーフルオロヘキサンを用いることを特徴とするテトラフルオロエチレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（以下FEPと略記）又はテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体（以下PFAと略記）の新規な製造方法に関し、詳しくは、環境破壊をもたらすことの少ない重合媒体を用いて耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などの良好なFEP又はPFAを効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、FEP又はPFAは耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に利用されている。

【0003】FEP又はPFAの製造方法としては、溶液重合法や懸濁重合法、乳化重合法が知られており、溶液重合法や懸濁重合法の重合媒体としては、クロロフルオロカーボンなどの不活性溶媒が、高分子量の共重合体を与えることや重合速度などの点から通常用いられている。該クロロフルオロカーボンの具体例としては、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどが例示できるが、取り扱いの点からトリクロロトリフルオロエタンが主に用いられている。

【0004】ところで、近年、オゾン層破壊が地球規模の環境破壊問題として国際的に取りあげられ、その原因物質としてクロロフルオロカーボンが指摘され、世界的に全廃の方向にむかっている。このためFEP又はPFAを製造する際に用いるクロロフルオロカーボンの使用を停止する必要が生じてきている。

【0005】このクロロフルオロカーボンの代替品としては、水素原子を含むハイドロフルオロカーボンが、小さなオゾン破壊係数を有するため提案されている。しかし、従来、C-H結合を有する物質は、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィンに対して連鎖移動性を示すことが知られており、水素原子を含むハイドロフルオロフルオロカーボンを、高分子量のFEP又はPFAの製造の際の重合媒体として使用することは困難であると考えられていた。その他の重合媒体としての代替品として、t-ブタノール（特公昭52-24073）などが知られているが、十分に高い分子量のものを得るためには、高压で重合する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、重合速度が速くて、FEP又はPFAの分子量を十分に高めることができ、かつオゾン破壊係数の大きなクロロフルオロカーボンを使用することなく耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性に優れたFEP又はPFAを効率よく製造する方法の提供を目的としてなされたものである。

【0007】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、パーフルオロヘキサンは連鎖移動性が少なく、これを重合媒体として用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、重合媒体中における重合によってFEP又はPFAを製造するにあたり、前記重合媒体として、パーフルオロヘキサンを用いることを特徴とするテトラフルオロエチレン系共重合体の製造方法を提供する。

20 【0009】本発明におけるFEPとしては、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを重合開始剤の存在下に重合させたヘキサフルオロプロピレン含有量が8~20重量%の共重合体为好ましく、PFAとしては、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルを同様に重合させたパーフルオロアルキルビニルエーテル含有量が2~10重量%の共重合体为好ましい。

30 【0010】また、パーフルオロアルキルビニルエーテルとしては、 $R_1(OCF_xCF_2)_m$ 。OCF=CF₂（式中R₁は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、mは1~6の整数を表す。）で表されるものが好ましい。

40 【0011】FEP又はPFAには、以下に挙げる共単量体をさらに共重合させてもよい。例えば、CF₂=CFCl、CF₂=CH₂などのフルオロエチレン類、CF₂=CHCF₃などのフルオロプロピレン類、CF₂=CF₂CF₃、CF₂=CHCF₃、CH=CH₂、やCF₂CF₃CF₂CF₃、CF₂CF=CH₂などのパーフルオロアルキル基の炭素数が4~12の（パーフルオロアルキル）エチレン類、CH₂OC(=O)CF₂CF₂CF₂OCF=CF₂やFSO₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF=CF₂などの容易にカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類である。

【0012】これらの共単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0013】これらの共単量体の共重合割合は、通常、FEP又はPFAに対して30モル%以下、特に0.1~15モル%为好ましく採用される。

50 【0014】本発明においては、重合媒体としてパーフ

ルオロヘキサンに水などの不活性溶媒を含有させて用いることもできる。重合媒体の使用量は、重合させるべき単量体の種類により変化し得るものであるが、単量体全量の重量に対して、3~100倍量、好ましくは5~50倍量である。

【0015】本発明においては、重合形式として溶液重合法及び懸濁重合法のいずれの形式も採用できるし、また使用する重合開始剤は重合形式に応じて従来慣用されているもののうちから適宜選ぶことができる。例えば、ジ-（クロロフルオロアシル）-パーオキサイド、ジ-（パーフルオロアシル）-パーオキサイド、ジ-（ω-ハイドロパーフルオロアシル）-パーオキサイド、ト-ブチルパーオキシソブチレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられる。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件などに応じて、適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全体に対して、0.005~5重量%、特に0.05~0.5重量%程度が採用される。

【0016】本発明の重合反応に際しては、広い範囲の反応条件が特に限定されことなく採用し得る。例えば、重合反応温度は、重合開始剤の種類などにより最適値が選定され得るが、通常は0~100℃程度、特に30~90℃程度が採用され得る。また、反応圧力も適宜選定可能であるが、通常は2~100kg/cm²、特に5~20kg/cm²程度を採用するのが望ましい。本発明においては、過大の反応圧力を要することなく重合を有利に行い得るのであるが、更に高い圧力を採用することも可能であると共に、減圧条件下でも可能である。また、本発明は、回分式、連続式など適宜操作によって

【0017】本発明における重合において、重合体の分子量をコントロールする目的で連鎖移動性を有する化合物を通常添加するが、この化合物はパーフルオロヘキサンに可溶である必要がある。しかし、連鎖移動定数の大きな化合物は分子量調節の容易さを考慮するとわずかもパーフルオロヘキサンに溶解すればよい。また、小さいオゾン破壊係数を有することが望ましい。これらの要求に合う化合物は、例えば、ヘキサンなどのハイドロカーボン類、CF₄、H₂などのハイドロフルオロカーボン類、CF₃、CF₂、CHCl₃などのハイドクロフルオロカーボン類、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、あるいはメチルメルカプタンなどのメルカプタン類などである。添加量は用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わり得るが、

重合媒体に対して0.01重量%程度から50重量%程度が採用され得る。

【0018】

【実施例】

実施例1

内容積1.2リットルのステンレス製反応容器を脱気し、パーフルオロヘキサン1410g、パーフルオロプロピルビニルエーテル32g、テトラフルオロエチレン80g、連鎖移動剤としてヘキサン1.5gを仕込んだ。温度を50℃に保持して、重合開始剤としてジ-（パーフルオロブチリル）-パーオキサイドの1重量%パーフルオロヘキサン溶液を仕込み、反応を開始させた。反応中、系内にテトラフルオロエチレンを導入し、反応圧力を5.1kg/cm²に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込み、合計で8cc仕込んだ。2.1時間後に75gの白色共重合体がスラリー状態として得られた。該共重合体は融点307℃、熱分解開始点450℃であり、340℃の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は412kg/cm²、引張伸度は360%であった。

【0019】実施例2

パーフルオロプロピルビニルエーテル32gのかわりにヘキサフルオロプロピレン400gを仕込み、パーフルオロヘキサンの仕込み量を1410gのかわりに100.0gとする以外は実施例1と同様な方法で重合を行い、3.5時間後に67gの白色共重合体がスラリー状態として得られた。該共重合体は融点282℃、熱分解開始点445℃であり、340℃の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は372kg/cm²、引張伸度は320%であった。

【0020】参考例1

パーフルオロヘキサンのかわりに1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンを1410g仕込む以外は実施例1と同じ方法で重合を行い、2時間半後に70gの白色共重合体がスラリー状態として得られた。該共重合体は融点308℃、熱分解開始点430℃であり、340℃の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は420kg/cm²、引張伸度は370%であった。

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によれば、オゾン破壊効果はるかに低く、従来のトリクロロトリフルオロエタン溶媒を用いた場合に匹敵する効率で所望のFEP又はPFAを製造することができる。